

## ФОТОАНИЗОТРОПИЯ СЛОЕВ КОМПОЗИЦИИ ЖК МОНОМЕР-БЕНЗАЛЬДЕГИДНЫЙ ПОЛИМЕР ПРИ ЛИНЕЙНО-ПОЛЯРИЗОВАННОМ УФ ОБЛУЧЕНИИ

В.В. Могильный, А.И. Станкевич, А.В. Трофимова  
Белорусский государственный университет, кафедра физической оптики  
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, *mogilny@bsu.by*

Обнаружена и исследована объемная (фотонаведенное двулучепреломление) и поверхностная (фотоориентация ЖК) фотоанизотропия композиций ЖК мономера и полимеров бензальдегидного типа, создаваемая продуктами фотопревращений бензальдегидных фрагментов под действием линейно-поляризованного УФ излучения. Высокое качество фотоориентации подтверждается предельным двулучепреломлением и низкой дефектностью фазовых пленок на основе ЖК мономера, сформированных на композитном слое.

### Введение

Одно из проявлений фотоанизотропии полимеров - фотоориентация нематических жидких кристаллов (ЖК) - привлекает растущий интерес как бесконтактная технология создания ЖК ориентирующих слоев – ключевых элементов в устройствах ЖК-дисплеев. Молекулы ЖК взаимодействуют с поверхностью полимерного слоя, которая под действием поляризованного излучения приобрела способность формировать анизотропное поле межмолекулярных сил. Анизотропия межмолекулярных сил – следствие структурной анизотропии материала, возникает благодаря его фотоиндуцированному структурным превращениям. Одним из первых полимеров-фотоориентантов стал поливинилциннамат [1], на котором было продемонстрировано возникновение отрицательного двулучепреломления (ДЛП) в слое и ориентирование молекул ЖК на поверхности материала в направлении, перпендикулярном световому вектору активирующего излучения [2]. В пользу эффективной фотоориентации ЖК молекулярными фрагментами, содержащими бензольные кольца с цепью сопряжения, свидетельствует высокая фотоориентирующая способность азополимеров [3] и слоев азокрасителей [4].

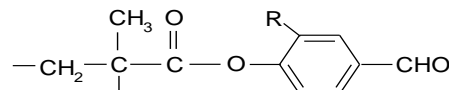
В работах [5, 6] нами было показано, что в слое бензальдегидного полимера (БП) в результате фотосшивания линейно-поляризованное УФ излучение создает положительное ДЛП, а сам материал при этом приобретает способность к ориентации ЖК. Отличительной чертой фотонаведенного ДЛП (ФДЛП) в БП является его высокая фото- и термоустойчивость по сравнению с фотоанизотропией в поливинилциннаматах и азополимерах. Обнаруженные свойства были связаны нами с образованием в слое полимера молекулярных фотосшивков [5,7].

Используя в качестве ориентируемого материала ЖК мономер (ЖКМ), на фотоориентирующем БП слое удастся достичь двулучепреломления ( $dn$ ) ЖКМ  $\sim 0.07$  [8] (при максимально возможном значении  $dn$  для этого ЖКМ до 0.2). Недавно было показано [9], что линейно-поляризованное облучение создает в объеме слоя композиции БП и ЖКМ ФДЛП  $\sim 0.01$ , что на порядок выше, чем для чистого БП. Было сделано предположение, что в таких композициях при облучении поляризованным светом может возникать не только объемная, но и поверхностная анизотропия. Бла-

годаря структурному соответствию, ориентированные молекулы ЖКМ должны эффективно формировать анизотропное поле сил межмолекулярного взаимодействия с ЖК молекулами. Цель настоящей работы заключается в экспериментальном исследовании возникновения ориентации ЖКМ в слоях композиций ЖКМ – БП под действием линейно-поляризованного УФ излучения и возможности использования этих материалов для фотоориентации ЖК.

### Эксперимент

В экспериментах использовались БП с содержанием бензальдегидных групп от 8 до 20 мольных %. Для нанесения методом центрифугирования тонких полимерных слоев ( $\sim 0.1$  мкм) на стеклянные подложки готовили растворы фоточувствительных полимеров и ЖКМ (RMM491, Мерк) в толуоле в различных соотношениях ЖКМ - БП. Химическая структура фоточувствительного фрагмента исследуемых БП представлена ниже:



Для всех сополимеров, используемых в композициях с ЖКМ, вторым сомономером в этих фоточувствительных полимерах является бутилметакрилат.

Зоны размером 7x7 мм на приготовленных слоях подвергались облучению различное время линейно-поляризованным светом ртутной лампы ДРШ-250. Интенсивность активирующего света, прошедшего через поляризатор и фильтр БС5 составляла  $20 \pm 1$  мВт/см<sup>2</sup>. Поляризация излучения обеспечивалась решетчатым поляризатором Wire Grid со степенью поляризации близкой к 100%. Затем методом центрифугирования на поверхность слоя композиции наносили  $\sim 0.5$  мкм слой ЖКМ, качество ориентации которого зависело от полученной дозы излучения. Для фиксации ориентации слой ЖКМ облучали полным световым потоком ртутной лампы в течение 5 минут. Для измерения ДЛП в фотоотвержденном слое ЖКМ использовали методику, описанную в работе [9]. ФДЛП в слое ЖКМ-БП записывали и регистрировали так же, как в [9]. За развитием фотополимеризации слоя ЖКМ-БП следили по харак-

теристическим кривым в виде зависимостей относительной высоты фоторельефа  $L_{\text{отн}}$ , образующегося при УФ облучении слоя и его проявления в растворителе, от времени экспонирования ( $L_{\text{отн}}=L/L_0$ , где  $L$  – высота фоторельефа,  $L_0$  – толщина исходного слоя).

Спектры электронного поглощения образцов регистрировали на спектрофотометре «Specord M40». Толщину слоев определяли с помощью микроинтерферометра МИИ-4.

### Результаты и их обсуждение

Основным веществом в композиции ЖКМ – БП является ЖКМ, имеющий полосу электронного поглощения с максимумом при 265 нм. Электронный спектр БП включает длинноволновый максимум при 310 нм. На рис. 1 приведены электронные спектры поглощения композиции ЖКМ с БП20 (20 мольных % бензальдегидного фрагмента) при соотношении компонент 5:1 до облучения и через 420 с экспонирования линейно-поляризованным излучением через фильтр БС5, пропускающий ртутную спектральную линию при 312 нм. Экспонирование на этой длине волны обеспечивает наилучшую для композиции ЖКМ-БП селективность возбуждения бензальдегидных групп. На этом же рисунке приведена кинетика изменения оптической плотности на этой длине волны. Основное превращение БП происходит за первые 100 с (более крутой участок на кинетической кривой). Фотополимеризация начинает развиваться с задержкой на 40-50 с (рис. 2).

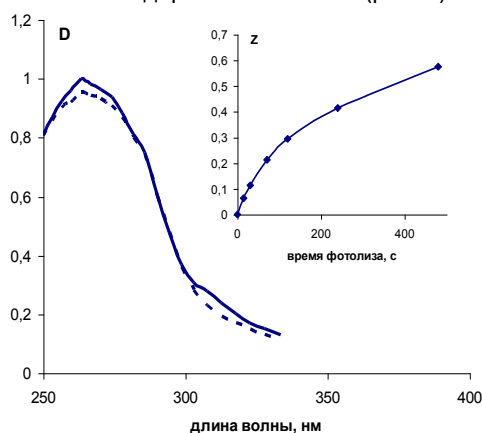


Рис. 1. Электронные спектры поглощения для композиции ЖКМ – БП20 в соотношении 5:1 перед экспонированием (сплошная линия) и через 420 с (пунктир). На врезке приведена кинетика относительного изменения оптической плотности ( $Z$ ) на длине волны 312 нм.

Для ее завершения требуется около 300 с. Но и после этого толщина проявленного слоя едва достигает 0.5 от первоначальной (рис. 2). Возможно, это результат усадки фотополимеризованного материала при проявлении, но причиной может быть и неполное включение ЖКМ в полимерную сетку.

Как было показано в работе [10], при интенсивности полного потока линейно-поляризованного излучения  $\sim 300$  мВт/см<sup>2</sup> в объеме слоев композиций ЖКМ-БП возникает отрицательное ФДЛП, величина которого достигает

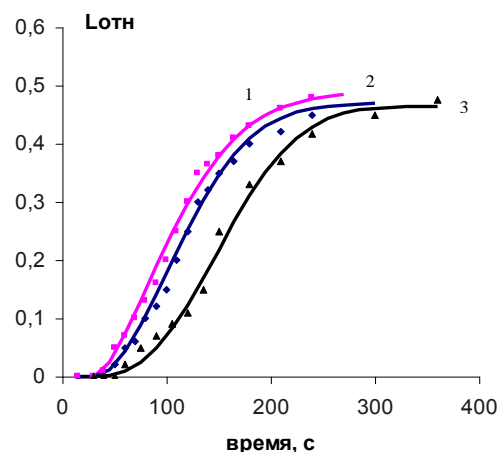


Рис. 2. Характеристические кривые для композиции ЖКМ-БП10 при соотношении компонент 7:1 (1), 5:1 (2) и 3:1 (3).

0.01. При таких условиях большую часть падающего УФ излучения поглощает основной компонент композиции – ЖКМ, который создает ансамбль анизотропных частиц, направленных преимущественно ортогонально электрическому вектору активирующего УФ излучения. При отсечении коротковолнового УФ излучения с помощью светофильтра БС5 и уменьшении мощности излучения до указанной выше в слое композиции записывается положительное ФДЛП (рис. 3).

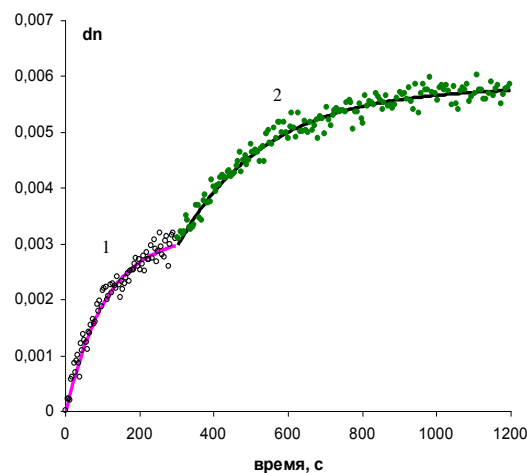


Рис.3 Кинетика ФДЛП в слое композиции ЖКМ-БП12 в соотношении 6:1 в процессе облучения линейно-поляризованным светом (1) и его постфотолитное усиление (2).

При этих условиях световому воздействию в первую очередь подвергаются фоточувствительные фрагменты БП, приводящие к сшивкам, которые способны ориентировать молекулы ЖКМ в объеме, что отражается в виде положительного ФДЛП (кривая 1, рис.3). После выключения излучения процесс ориентации ЖКМ продолжается (кривая 2, рис.3) и величина положительного ДЛП приближается к 0.006.

Как показали дальнейшие эксперименты, ориентация ЖКМ происходит не только в объеме, но и на поверхности. Они создают анизотропию сил взаимодействия с чистым ЖКМ, нанесенным на

облученный слой ЖКМ-БП, и ориентируют его. Были изучены зависимости положительного ДЛП ЖКМ слоев, ориентированных слоями композиций ЖКМ-БП от времени линейно-поляризованного облучения ориентирующего слоя. На рис. 4, 5 приведены такие зависимости (на рис. 4 для БП10 при разных соотношениях компонент, на рис. 5 для разных БП, но при одинаковом соотношении ЖКМ : фоточувствительный фрагмент).

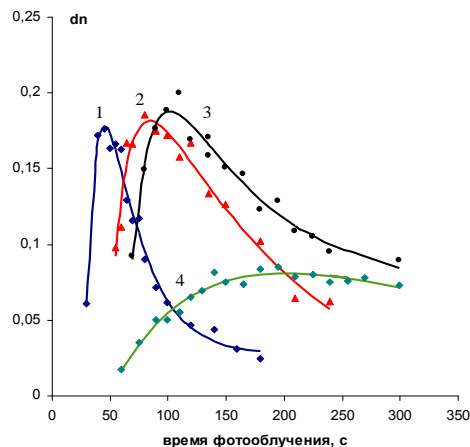


Рис. 4. Зависимости ДЛП ЖКМ слоев, ориентированных слоями композиций ЖКМ-БП10, от времени облучения ориентирующего слоя при соотношении ЖКМ:БП 10:1 (1), 7:1 (2), 5:1 (3), 3:1 (4).

При небольшом содержании БП в композиции подвижность молекул ЖКМ более высокая, что позволяет получать ориентированные слои с максимально возможным  $dn$  для этого ЖКМ (кривые 3 на рис. 4 и 5). При увеличении содержания БП в композиции подвижность молекул ЖКМ падает, и качество ориентации ухудшается (кривая 4, рис. 4 и кривая 1, рис. 5). Все зависимости характеризуются резким нарастанием величины ДЛП и после достижения максимума более плавным ее падением. Причиной ухудшения положительной ориентации ЖКМ при переэкспонировании может быть возникновение «отрицательной» компоненты фотоанизотропии в результате фотопревращения молекул ЖКМ.

Композиция ЖКМ-БП12 (6:1) использована в качестве фотоориентанта при изготовлении фазовой пленки с радиальной ориентацией оптической оси. Вращающаяся подложка со слоем ориентанта облучалась через щелевую диафрагму радиального направления светом, поляризованным вдоль щели. Это создавало радиальную геометрию поверхностной анизотропии. Нанесенный слой ЖКМ после фотоотверждения имел

низкую дефектность и радиальное распределение директора.

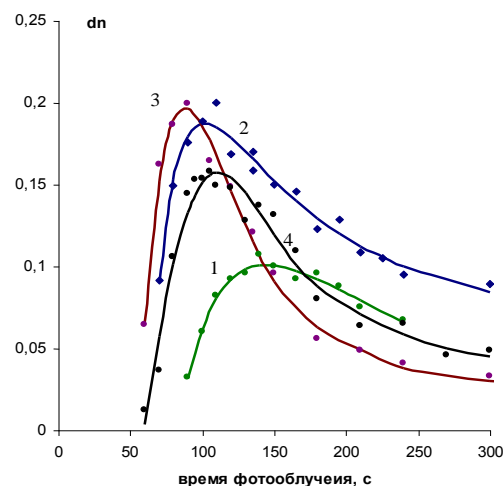


Рис. 5. Зависимости ДЛП ЖКМ слоев, ориентированных слоями композиций ЖКМ-БП, от времени облучения ориентирующего слоя ЖКМ - БП8 4:1 (1), БП10 5:1 (2), БП12 6:1 (3), БП20 10:1 (4).

### Заключение

Обнаружена и исследована сильная объемная (фотонаведенное двулучепреломление) и поверхностная (фотоориентация ЖК) фотоанизотропия композиций ЖКМ-БП. Высокое качество фоториентации подтверждено изготовлением на основе ЖКМ фазовой пленки с радиальным распределением директора.

### Список литературы

1. Imura Y. et al. // J. Polym. Scien. Tech. 1995. V. 8. № 2. P. 257–262.
2. Li X. et al. // J. Polym. Scien. Tech. 1997. V. 10. № 1. P. 13–18.
3. Neill M.O., Kelly S.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33. R67–R84.
4. Blanche P. et al. // Optics Letters. 1999. V. 24. № 19. P. 1349–1351.
5. Могильный В.В., Станкевич А.И. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы V Международной конференции. Мн., 2003. Ч. I. С. 179.
6. Казак А.А. et al. // Письма в ЖТФ. 2008. Том 34. Вып. 20. С. 1–8.
7. Могильный В.В., Станкевич А.И., Трофимова А.В. // Вестник БГУ. Сер. 1. 2014. № 2. С. 17–22.
8. Трофимова А.В., Концур К.В., Могильный В.В. // «Прикладная оптика-2012» Сборник трудов X Международной конференции. С. 106–108.
9. Трофимова А.В., Могильный В.В. // Вестник БГУ. 2008. Сер. 1, № 1. С. 18–22.
10. Могильный В.В., Станкевич А.И., Трофимова А.В. // Вестник БГУ. Сер. 1. 2015. № 1. С. 9–13.

## PHOTOANISOTROPY OF COMPOSITE LAYERS OF BENZALDEHYDE-CONTAINING POLYMERS UNDER UV IRRADIATION

Uladzimir Mahilny, Aliaksandr Stankevich, Alexandra Trofimova  
Belarusian State University, physical optics department,  
Nesavisimosti av., 4, Minsk, 220030, Belarus, mogilny@bsu.by

The volume photoanisotropy (photoinduced birefringence) and surface photoanisotropy (LC photoalignment) of compositions of LC monomer – benzaldehyde polymer, created by benzaldehyde photoproducts upon polarized UV radiation have been revealed and investigated. A high quality of photoalignment is confirmed by an extreme value of birefringence and low imperfection of phase plates fabricated on the basis of LC monomer on composite layer.